

А. Н. Андин, В. А. Каминский, С. В. Дубовицкий

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ НА ОСНОВЕ  
ТЕТРАКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
И ИХ АНАЛОГОВ

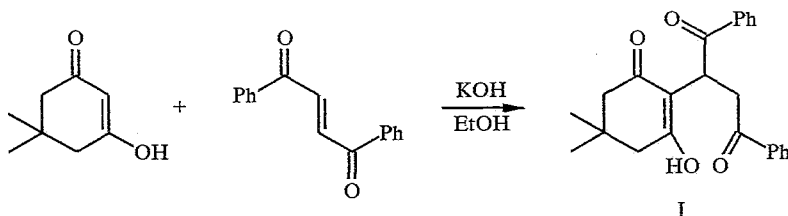
1. СИНТЕЗ 2-(4,4-ДИМЕТИЛ-2,6-ДИОКСОЦИКЛОГЕКСИЛ)-1,4-ДИФЕНИЛ-  
БУТАНДИОНА-1,4 И ЕГО РЕАКЦИИ С N-НУКЛЕОФИЛАМИ

Конденсацией димедона с 1,2-дibenзоилэтиленом в присутствии основания получены 2-(4,4-диметил-2,6-диоксоциклогексил)-1,4-дифенилбутандион-1,4. Его реакции с аминами приводят к образованию соответствующих производных пиррола.

Весьма перспективной основой для построения пирроло[4,3,2-*d,e*]хинолиновой системы, входящей в структуры многих природных алкалоидов, являются тетракарбонильные соединения, в которых две карбонильные группы находятся по отношению друг к другу в положении 1, 4, а две другие — в положении 1, 5. В качестве модельного соединения был выбран михаэлевский аддукт димедона и *транс*-3-бензоилакриловой кислоты. С этим аддуктом был успешно осуществлен синтез пирроло[4,3,2-*d,e*]хинолиновой структуры под действием аммиака [1].

С целью выяснения области применения данной схемы мы осуществили синтез нового тетракарбонильного соединения конденсацией димедона с *транс*-1,2-дibenзоилэтиленом и изучили его реакции с N-нуклеофилами.

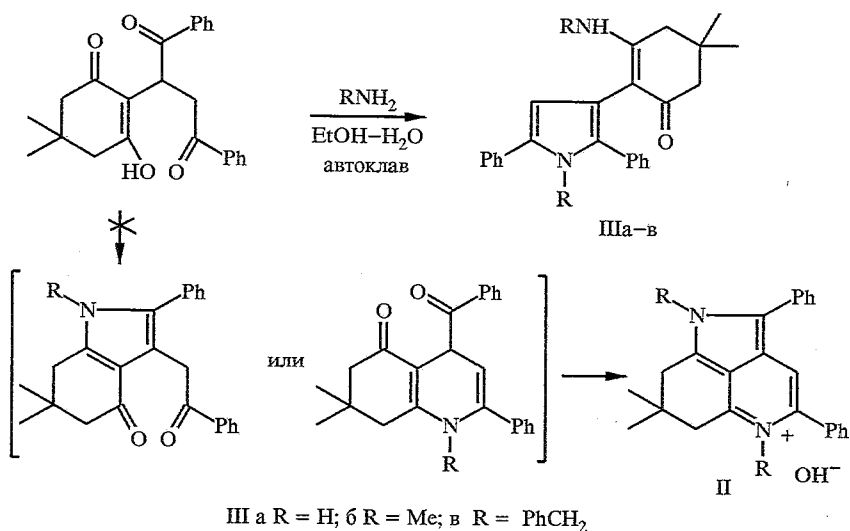
Реакцию димедона с 1,2-дibenзоилэтиленом проводили в спиртовом растворе в присутствии KOH.



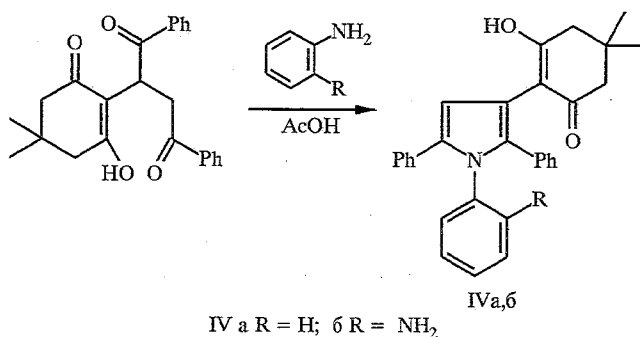
Образование соединения I подтверждается наличием в его спектре ПМР спиновой системы AMX (COCH<sub>2</sub>CHR<sub>2</sub>).

Нами осуществлены реакции тетракетона I с аммиаком, метиламином, бензиламином, *о*-фенилендиамином и анилином. Предполагалось участие димедонового фрагмента с образованием если не пирроло[4,3,2-*d,e*]хинолиновой II, то, по крайней мере, тетрагидроиндольной структуры. Однако во всех случаях были получены производные пиррола.

Реакции с аммиаком, метиламином и бензиламином в водно-спиртовом растворе в автоклаве идут с образованием соединений IIIа—в. Образование пирролов IIIа—в подтверждается наличием в их спектрах ПМР сигналов пиррольных протонов 4-Н в области 6,2...6,8 м. д., протонов NH енаминных фрагментов в области 4,5...5,4 м. д., кроме того, для соединения IIIа — сигнала пиррольного NH-протона в области 8,5 м.д. Полосы поглощения ИК в области 3400...3370 см<sup>-1</sup> характеризуют валентные колебания групп NH енаминов. В спектре соединения IIIа имеется полоса 3270 см<sup>-1</sup> (NH пиррола).



При реакции тетракетона I с *o*-фенилендиамином и анилином в уксусной кислоте димедоновый фрагмент остался вообще незатронутым.



В пользу предложенных структур соединений IVa,b говорят данные спектров ПМР, в которых проявляются сигналы пиррольных протонов 4-Н в области 6,2 м. д. В ИК спектрах имеются широкие полосы поглощения в области 2630...2600 см<sup>-1</sup> (ОН енола), а в спектре соединения IVб — две полосы в области 3480 и 3380 см<sup>-1</sup> (NH<sub>2</sub>).

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на спектрофотометре Spesord IR-75 в вазелиновом масле и хлористом метиле. Масс-спектры определены на хромато-масс-спектрометре HP 5972 MSD/HP при энергии ионизирующих электронов 70 эВ. Спектры ПМР получены на спектрометре Bruker WM-250 в CDCl<sub>3</sub> и ДМСО-D<sub>6</sub> (внутренний стандарт ТМС). Контроль за ходом реакций и индивидуальностью полученных веществ осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 и Sorbfil.

2-(4,4-Диметил-2,6-диоксоциклогексил)-1,4-дифенилбутандион-1,4 (I). При 70 °С растворяют смесь 2,80 г (0,02 моль) димедона и 4,72 г (0,02 моль) 1,2-дифензоилэтилена в 50 мл этанола. В перемешиваемый горячий раствор смеси вливают 1,5 мл 4 н. спиртового раствора KOH, кипятят 3 ч, нейтрализуют уксусной кислотой и постепенно разбавляют водой до 500 мл. Выпавший осадок отфильтровывают, сушат. Выход 6,17 г (82%). T<sub>пл</sub> 184...185 °С (этанол—вода, 4 : 1). ИК спектр (ваз.): 1692, 1680 см<sup>-1</sup>. Спектр ПМР (CDCl<sub>3</sub>): 10,19 (1H, с, OH); 8,09 (2H, д, H<sub>аром</sub>); 7,97 (2H, д, H<sub>аром</sub>); 7,53...7,62 (2H, м, H<sub>аром</sub>); 7,41...7,50 (4H, м, H<sub>аром</sub>); 5,47 (1H, д. д, J<sub>1</sub> = 6,0, J<sub>2</sub> = 9,0 Гц, 2-Н); 4,15 (1H, д. д, J<sub>1</sub> = 9,0, J<sub>2</sub> = 20,0 Гц, 3-Н); 3,33 (1H, д. д, J<sub>1</sub> = 6,0, J<sub>2</sub> = 20,0 Гц,

3-Н); 2,35 (2Н, с, СН<sub>2</sub>); 2,18 (2Н, с, СН<sub>2</sub>); 0,98 (3Н, с, СН<sub>3</sub>); 0,92 м. д. (3Н, с, СН<sub>3</sub>). Найдено, %: С 76,70; Н 6,38. С<sub>24</sub>Н<sub>24</sub>О<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 76,57; Н 6,43.

**3-(2-Амино-4,4-диметил-6-оксоциклогексен-1-ил)-2,5-дифенилпиррол (Ша).** Раствор 0,38 г (1 ммоль) соединения I в смеси 2,5 мл этанола и 2 мл 25 % аммиака нагревают в автоклаве емкостью 5 мл 5 ч при 150 °С. Смесь охлаждают, выпавший осадок отфильтровывают, сушат. Выход 0,27 г (75%). *T*<sub>пл</sub> 134...137 °С (водный спирт). ИК спектр (ваз.): 3400, 3270, 3128, 1634 см<sup>-1</sup>. Спектр ПМР (CDCl<sub>3</sub>): 8,54 (1Н, с, NH); 7,15...7,54 (10Н, м, 2Ph); 6,39 (1Н, с, 4-Н); 4,50 (2Н, с, NH<sub>2</sub>); 2,37 (2Н, с, СН<sub>2</sub>); 2,18...2,35 (2Н, м, СН<sub>2</sub>); 1,13 м. д. (6Н, с, 2СН<sub>3</sub>). М<sup>+</sup> 356. Найдено, %: С 80,96; Н 6,73; N 7,93. С<sub>24</sub>Н<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O. Вычислено, %: С 80,87; Н 6,79; N 7,86.

**1-Метил-3-(2-метиламино-4,4-диметил-6-оксоциклогексен-1-ил)-2,5-дифенилпиррол (ШБ).** Раствор 0,40 г (1,1 ммоль) соединения I в смеси 2 мл этанола и 2 мл 25 % водного метиламина нагревают в автоклаве емкостью 5 мл 3,5 ч при 150 °С. Смесь охлаждают, выпавшее масло растирают со льдом. Выход 0,30 г (73%). *T*<sub>пл</sub> 80...83 °С (водный спирт). ИК спектр (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 3370, 1700, 1646 см<sup>-1</sup>. Спектр ПМР (CDCl<sub>3</sub>): 7,28...7,56 (10Н, м, 2Ph); 6,78 (1Н, д, *J* = 5,5 Гц, 4-Н); 4,91 (1Н, к, NH); 3,54 (3Н, с, СН<sub>3</sub>); 3,38 (3Н, с, СН<sub>3</sub>); 2,64 (2Н, д, *J* = 5,5 Гц, СН<sub>2</sub>); 2,15...2,44 (2Н, м, СН<sub>2</sub>); 1,07 м. д. (6Н, уш. с, 2СН<sub>3</sub>). Найдено, %: С 81,02; Н 7,54; N 7,17. С<sub>26</sub>Н<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O. Вычислено, %: С 81,21; Н 7,34; N 7,29.

**1-Бензил-3-(2-бензиламино-4,4-диметил-6-оксоциклогексен-1-ил)-2,5-дифенилпиррол (ШВ).** Раствор 0,40 г (1,1 ммоль) соединения I в смеси 3 мл этанола и 1 мл бензиламина нагревают в автоклаве емкостью 5 мл 3,5 ч при 150 °С. Смесь охлаждают, выпавшее масло растирают со льдом. Выход 0,42 г (74%). *T*<sub>пл</sub> 58...60 °С (водный спирт). ИК спектр (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 3366 см<sup>-1</sup>. Спектр ПМР (CDCl<sub>3</sub>): 7,05...7,40 (18Н, м, Наром); 6,82 (1Н, т, Наром); 6,69 (1Н, т, Наром); 6,24 (1Н, с, 4-Н); 5,36 (1Н, т, *J* = 7,0 Гц, NH); 5,15 (2Н, с, СН<sub>2</sub>-N); 4,25 (2Н, д, *J* = 7,0 Гц, СН<sub>2</sub>-NH); 2,30 (2Н, уш. с, СН<sub>2</sub>), 2,25 (2Н, уш. с, СН<sub>2</sub>), 1,02 (3Н, уш. с, СН<sub>3</sub>), 0,83 м. д. (3Н, уш. с, СН<sub>3</sub>). М<sup>+</sup> 537; [PhCH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 91. Найдено, %: С 85,19; Н 6,64; N 5,05. С<sub>38</sub>Н<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O. Вычислено, %: С 85,04; Н 6,76; N 5,22.

**3-(4,4-Диметил-2,6-диоксоциклогексил)-1,2,5-трифенилпиррол (IVa).** Смесь 0,20 г (0,5 ммоль) соединения I и 0,05 г (0,5 ммоль) анилина в 5 мл уксусной кислоты кипятят 10 мин. При охлаждении содержимое закристалливается. Кристаллы отфильтровывают, промывают водой, затем ацетоном. Выход 0,14 г (61%). *T*<sub>пл</sub> 292 °С (с разл.). ИК спектр (ваз.): 2600 см<sup>-1</sup>. Спектр ПМР (DMCO-D<sub>6</sub>): 9,70 (1Н, с, OH); 6,88...7,28 (15Н, м, 3Ph); 6,20 (1Н, с, 4-Н); 2,45 (2Н, с, СН<sub>2</sub>); 2,08...2,30 (2Н, м, СН<sub>2</sub>); 0,95 м. д. (6Н, с, 2СН<sub>3</sub>). Найдено, %: С 83,28; Н 6,36; N 3,13. С<sub>30</sub>Н<sub>27</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 83,11; Н 6,28; N 3,23.

**1-(2-Аминофенил)-3-(4,4-диметил-2,6-диоксоциклогексил)-2,5-дифенилпиррол (IVб).** Смесь 0,40 г (1,1 ммоль) соединения I и 0,12 г (1,1 ммоль) *o*-фенилендиамина в 7 мл уксусной кислоты кипятят 2 ч. Смесь разлагают ледяной водой, выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой, затем спиртом, сушат. Выход 0,13 г (27%). *T*<sub>пл</sub> 210...213 °С. ИК спектр (ваз.): 3476, 3384, 2630 см<sup>-1</sup>. Спектр ПМР (DMCO-D<sub>6</sub>): 9,61 (1Н, с, OH); 7,00...7,24 (10Н, м, 2Ph); 6,97 (1Н, т, Наром); 6,86 (1Н, д, Наром); 6,58 (1Н, д, Наром); 6,40 (1Н, т, Наром); 6,24 (1Н, с, 4-Н); 5,02 (2Н, с, NH<sub>2</sub>); 2,23 (2Н, с, СН<sub>2</sub>); 2,17 (2Н, с, СН<sub>2</sub>); 0,98 (3Н, уш. с, СН<sub>3</sub>), 0,90 м. д. (3Н, уш. с, СН<sub>3</sub>). Найдено, %: С 80,12; Н 6,46; N 6,41. С<sub>30</sub>Н<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 80,33; Н 6,29; N 6,25.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дубовицкий С. В., Каминский В. А. // ЖОрХ. — 1997. — Т. 33. — С. 1118.